Über

die Einwirkung von Ammoniakbasen

auf

Dichloroxalsäuredimethylester

und

Halborthooxalsäuremethylester.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

genehmigt von der

hohen philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

und

mit den beigefügten Thesen öffentlich zu verteidigen am

7. Februar 1895, vormittags 11 Uhr,

von

Karl Stiepel

aus Lennep.

Opponenten:

Cand. chem. Hans Geisenheimer.
Dr. Erich Kaiser.
Cand. chem. Alfred Günther.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1895.

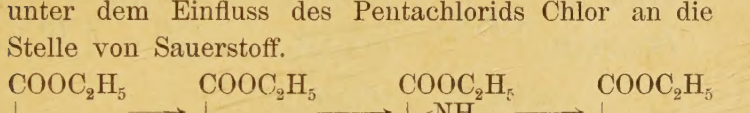
Seinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547409_0100

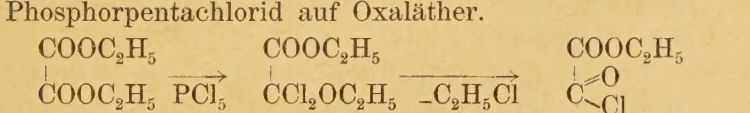
Einleitung.

Die schon von Charles Gerhardt ausgesprochene Vermutung[1]), dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide der Entstehung von Nitril die Bildung gechlorter Zwischenprodukte vorausgehe, wurde zuerst von O. Wallach[2]) durch die Darstellung der Amidchloride und Imidchloride experimentell bestätigt. In allen Fällen tritt hierbei unter dem Einfluss des Pentachlorids Chlor an die Stelle von Sauerstoff.



Amidchlorid Imidchlorid Halbnitril.

Einer derartigen Auffassung entspricht auch, wie Anschütz[3]) durch Darstellung der Dichloroxalsäureester[4]) gezeigt hat, die Einwirkungsweise von Phosphorpentachlorid auf Oxaläther.



Dichloroxalsäureester Aethyloxalsäurechlorid

1) A 108, 214. Lehrbuch der Chemie: Deutsche Ausgabe 4, 781.

2) Wallach, A 184, 1.

3) Anschütz, A 254, 1.

4) Herr Professor Anschütz hat früher diesen Körper als Dichlorglycolsäuredimethyläther bezeichnet, hält aber die Auffassung dieser Verbindung als Oxalsäureabkömmling für richtiger und schlägt daher vor, den älteren Namen der Dichlorglycolsäureäther mit Dichloroxalsäureäther zu vertauschen und diese Auffassung auch in der Benennung zum Ausdruck zu bringen.

Die Dichloroxalsäureester sind die ersten und bis jetzt einzigen Repräsentanten einer neuen Kategorie von organischen Verbindungen, die zu den entsprechenden Säureäthern in demselben Verhältnis stehen, wie die Amidchloride zu den ihnen entsprechenden Säureamiden.

Diese Analogieen treten bei Vergleichuug der folgenden Zusammenstellung deutlich hervor.

$$\begin{array}{l}COOC_2H_5\\|\\CONH_2\end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l}COOC_2H_5\\|\\CCl_2NH_2\end{array} + POCl_3; \quad \begin{array}{l}COOC_2H_5\\|\\COOC_2H_5\end{array} + PCl_5 =$$

$$\begin{array}{l}COOC_2H_5\\|\\CCl_2OC_2H_5\end{array} + POCl_3; \quad \begin{array}{l}COOC_2H_5\\|\\CCl_2NH_2\end{array} = \begin{array}{l}COOC_2H_5\\|\\C{=}NH\\|\\Cl\end{array} + HCl;$$

$$\begin{array}{l}COOC_2H_5\\|\\CCl_2OC_2H_5\end{array} = \begin{array}{l}COOC_2H_5\\|\\C{=}O\\|\\Cl\end{array} + C_2H_5Cl.$$

Die Amidchloride zeigen sich wegen ihrer grossen Unbeständigkeit für weitere Reaktion ungeeignet; die Imidchloride dagegen führen bei Behandlung mit Ammoniak, primären und sekundären Ammoniakbasen zu den Amidinen.

Weit mehr versprach die Einwirkung solcher Basen auf den bei sorgfältiger Behandlung ziemlich beständigen Dichloroxalsäureester.

Gelang der Ersatz der beiden Chloratome durch den Imidrest, so bot dies zunächst eine Darstellungsmethode neuer Imidoäther, einer Körperklasse von Verbindungen, deren Vertreter der Constitution

$$\begin{array}{l}C{=}NH\\|\\C{=}NH\end{array}\begin{array}{l}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{array}$$

Pinner[1]) in grosser Anzahl durch Einwirkung von

1) Pinner: Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin 1892.

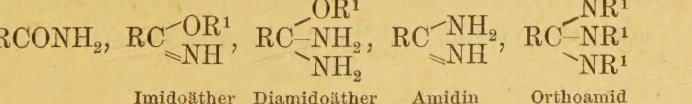
Alkohol und Salzsäure auf die Nitrile organischer Säuren erhalten hat. Die aus dem Dichloroxalsäureester sich bildenden Imidoäther

wären demnach als Halbimidoäther der Oxalsäure aufzufassen.

Dementsprechend stand bei Ersatz der beiden Chloratome und der Alkoxyl-Gruppen durch Amid- oder Imid-Reste die Bildung von Amidinen zu erwarten, die in ihrer Constitution

mit dem von Klinger[1]) durch Einwirkung von Anilin auf Phenylamidodichloressigsäureäther erhaltenen Diphenylamidinoxalsäureanilid übereinstimmen mussten.

Dies nicht allein; es war vielmehr vor allem zu versuchen, ob sich beide Chloratome bei Anwendung von Ammoniak, primären und sekundären Aminbasen durch je einen Basenrest ersetzen liessen, um so durch Darstellung der Diamidoäther eine bis jetzt in der Reihe der stickstoffhaltigen Carbonsäure-Abkömmlinge bestehende Lücke auszufüllen, wie dies die folgende typische Zusammenstellung zeigt:



Imidoäther Diamidoäther Amidin Orthoamid

Aus den Dichloroxalsäureestern stellte sodann Anschütz weiter durch Ersatz der beiden Chloratome gegen zwei Alkoxyl-Gruppen die Tetraalkyloxaläther oder Halborthooxaläther

1) A 184, 280—281.

$$\begin{array}{l} COOR' \\ | \\ C(OR'')_3 \end{array}$$ dar.

Durch dieselben wurde als nächste Verwandte der Orthoameisenester, Orthoessigester und Orthokohlensäureester, ein bis dahin fehlendes Glied im System der Abkömmlinge der zweibasischen aliphatischen Carbonsäuren bekannt.

Da die Einwirkung von Ammoniakbasen auf diese Halborthoäther noch nicht untersucht war, stand zu hoffen, auch hier bei teilweisem Ersatz der Alkoxyl-Gruppen durch Basenreste zu neuen Verbindungen, wie

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ C(OC_2H_5)_3 \end{array}$$

zu gelangen. Bei Einwirkung eines Basenüberschusses konnten Amidine entstehen, welche dann mit den aus den Dichloroxalsäureestern erhaltenen identisch sein mussten und so durch Vergleich eine Controle ermöglichten.

In der folgenden Arbeit sind nun die Ergebnisse experimenteller Untersuchungen niedergelegt, welche zwar einesteils auf den vorstehenden theoretischen Betrachtungen fussen, doch auch andernteils zu deren weiterem Ausbau ermutigten und berechtigten.

Als Ausgangsmaterial der Arbeit dienten der Dichloroxalsäuredimethylester und der Halborthooxalsäuremethylester; als Basen kamen zur Verwendung:

1. Ammoniak,
2. Acetamid,
3. Anilin,
4. p. Toluidin,
5. Phenylhydrazin,
6. Piperidin.

Darstellung des Dichloroxalsäuredimethylesters und des Halborthooxalsäuremethylesters[1]).

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäuredimethyläther erhält man, bei Innehaltung einer zwischen 130—135° liegenden Temperatur, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} COOCH_3 \\ | \\ COOCH_3 \end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix} COOCH_3 \\ | \\ CCl_2OCH_3 \end{matrix} + POCl_3$$

den Dichloroxalsäuredimethyläther.

Die Darstellung geschieht in der Weise, dass man äquivalente Mengen Oxalester und Phosphorpentachlorid 12 bis 18 Stunden in einem 130—135° warmen Paraffinbade erhitzt. Bei kürzerer Einwirkungsdauer scheidet sich ein beträchtlicher Teil des Phosphorpentachlorids beim Erkalten oder während des Abdestillierens des Phosphoroxychlorids wieder aus, indem ein Teil des Oxalesters unverändert bleibt. Während des Erhitzens findet nur eine geringe Gasentwicklung statt, die jedoch sofort lebhafter wird, sobald die Temperatur über 135° steigt, da sich alsdann der Dichloroxalsäureester unter Chlormethyl-Abspaltung zersetzt.

Das erhaltene Reactionsproduct wird darauf der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen.

Der Dichloroxalsäuredimethyläther ist eine farblose Flüssigkeit, welche nicht den scharfen Geruch

1) Anschütz A 254, 1.

der Alkyloxalchloride besitzt; in reinem Zustande destillirt er fast unzersetzt bei 179—181°; unter etwa 12 mm Druck bei 72° (Temper. des Paraffinbades 85—87°).

Sein spec. Gewicht ist 1,35911. Mit Wasser zerfällt er schnell unter Salzsäureabspaltung in Oxalester zurück.

Den Halborthooxalsäuremethyläther aus dem so gewonnenen Chlorid darzustellen, gelingt sodann ohne Schwierigkeit.

$$\begin{matrix} COOCH_3 \\ | \\ CCl_2OCH_3 \end{matrix} + 2NaOCH_3 = \begin{matrix} COOCH_3 \\ | \\ C(OCH_3)_3 \end{matrix} + 2NaCl.$$

Lässt man z. B. 39,8 g Chlorid unter Kühlung tropfenweise zu einer Lösung von 10,6 g Natrium in 165 g Methylalkohol, verdünnt mit 50 g Äther, zufliessen, so erfolgt direkt unter Abscheidung von Chlornatrium die Bildung des Halborthooxalesters. Nachdem sich alsdann das Kochsalz abgesetzt hat, unterwirft man die abgehobene klare Flüssigkeit der Destillation unter vermindertem Druck.

Der Halborthooxaläther, dessen Siedepunkt unter 12 mm Druck bei 75—76° liegt, ist eine nicht unangenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,13166. Wie das Chlorid, so geht auch er unter Wasseraufnahme leicht wieder in Oxalsäuremethyläther über.

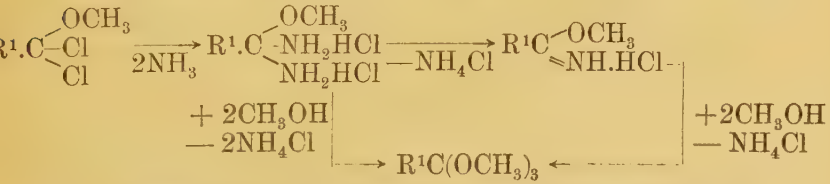
Da bei den spätern Versuchen der Halhorthooxaläther häufiger hohen Temperaturen ausgesetzt werden musste, wurde seine Beständigkeit derartigen Temperaturen gegenüber geprüft; es zeigte sich hierbei, dass derselbe, im Schiessrohr 4 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt, unverändert blieb.

Experimenteller Teil.

Der Diamido- und Imidooxalsäuredimethyläther.

Beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von Dichloroxalsäureester scheidet sich hauptsächlich der Diamidooxalsäureester in Form seines salzsauren Salzes ab. Die Versuche, dasselbe durch Lösen in Alkoholen von seinen geringen Beimengungen an Salmiak und Oxamid zu befreien, zeigten jedoch, dass hierbei unter Chlorammonium-Abspaltung eine Umsetzung in Halborthooxalester erfolgte. Beim Aufbewahren im Exsiccator zerfällt der salzsaure Diamidooxalsäureester schon bald in Chlorammonium und salzsauren Imidooxalsäureester. Auch diese beiden Körper waren durch Behandlung mit Alkoholen nicht von einander zu trennen, da hierbei ebenfalls eine weitere Umwandlung des salzsaureu Imidoäthers zu Halborthooxalester eintrat.

Folgendes Schema möge ein Bild der neben und nach einander verlaufenden Reaktionen geben:



Berechtigt wird man zu dieser Annahme durch die Ergebnisse folgender Versuche:

In eine ätherische Lösung von Dichloroxalsäureester wurde ein langsamer Strom von sorgfältig getrocknetem Ammoniakgas so lange eingeleitet, bis die Menge der sich schon bald absetzenden weissen Krystalle nicht mehr zunahm. Der abfiltrierte Nieder-

schlag A, welcher starke Cl-Reaktion zeigte, löste sich bis auf geringe Mengen von Chlorammonium und Oxamid in absolutem Alkohol [1]). Beim Stehen an der Luft spalteten die Krystalle schon bald Salzsäure ab, wobei tiefgreifende Zersetzung eintrat.

Lässt man diesen Körper A einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk stehen, so tritt eine leichter zu verfolgende Zersetzung ein, indem nämlich unter Chlorammoniumabspaltung ein zweites salzsaures Oxalsäurederivat B entsteht, welches sich ebenfalls in absolutem Alkohol löst und durch Filtration vom Chlorammonium getrennt werden kann.

Sowohl die methylalkoholische Lösung von A, wie auch die von B begann sich bald unter Abscheidung von Salmiak mit dem Methylalkohol zu Halborthooxalester umzusetzen, welcher durch die Bestimmung des Siedepunktes und seine sonstigen Eigenschaften als solcher erkannt wurde.

Die Eigenschaft, unter derartigen Bedingungen mit Alkoholen leicht Halborthoäther zu bilden, besitzen wohl nur die salzsauren Imidoäther. Sie wurde zuerst von Pinner [2]) beobachtet, welcher den salzsauren Formimidoaethyläther dazu benutzte, um eine

1) Zur Vermeidung häufiger Wiederholung sei hier Folgendes bemerkt: Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Chlorids sowie des Halborthoäthers ist es unbedingt nötig, sowohl die Lösungsmittel, als auch die zur Verwendung kommenden Basen möglichst wasserfrei anzuwenden, da sonst die Zersetzungsprodukte, Oxalester und Salzsäure, ebenfalls mit der betreffenden Base reagieren. In diesem speziellen Falle ist die Bildung geringer Mengen von Oxamid und Chlorammonium auf den Feuchtigkeitsgehalt des Ammoniakgases zurückzuführen.

2) Die Imidoäther etc.

grössere Reihe der verschiedensten, sowohl einfachen als auch gemischten Orthoameisensäureester darzustellen,

$$\text{z. B. } HC\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown NHHCl\end{matrix} + 2C_2H_5OH = HC\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ -OC_2H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + NH_4Cl$$

$$\text{und } HC\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown NHHCl\end{matrix} + 2CH_3OH = HC\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ -OCH_3\\ \diagdown OCH_3\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Auf Grund dieser analogen Reaktion dürfte es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass in dem mit B bezeichneten Produkt der salzsaure Imidoxalsäureäther vorgelegen hat. Da derselbe sich aus dem Produkt A durch Verlust von Salmiak bildete, so ist dieses wohl als Diamidooxalsäuredimethyläther anzusprechen.

Nach diesen ersten Versuchen stand zu erwarten, unter bestimmten Bedingungen durch Einwirkung von Ammoniak auf Dichloroxalsäureester direkt zu Halborthooxalsäureester zu gelangen. Zu diesem Zweck wurde das Chlorid in einem Gemisch von Methylalkohol und einem gleichen Volumen Aether gelöst und darauf Ammoniak eingeleitet; durch Einstellen des Gefässes in Eiswasser liess sich jede Erwärmung vermeiden. Der gebildete Salmiak wurde nach der Sättigung abfiltriert und das Filtrat im Vacuum destilliert; bei 76° ging, wie vorausgesehen, der Halborthooxaläther über.

Auch ein gemischter Äther, ein Halborthodiäthyldimethyloxaläther konnte in gleicher Weise bei Anwendung von Äthylalkohol erhalten werden. Derselbe ist eine farblose, im Geruch an den Methyläther erinnernde Flüssigkeit vom S. P. 89° bei 12 mm Druck. (Bad-Temp. 100—105°.)

Da bei der Darstellung solcher gemischten Äther,

wie die Erfahrung gelehrt hat, auch Austausch der Alkyle stattfindet, so entsteht derselbe nicht glatt nach der Gleichung:

$$HC\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown NH\end{matrix} + 2CH_3OH = HC\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown (OCH_3)_2\end{matrix} + NH_3,$$

sondern es bilden sich wahrscheinlich vier Äther nebeneinander,

$$HC(OC_2H_5)_3,\ HC\begin{matrix}\diagup (OC_2H_5)_2\\ \diagdown OCH_3\end{matrix},\ HC\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown (OCH_3)_2\end{matrix},\ HC(OCH_3)_3,$$

deren Siedepunkte nicht weit von einander liegen und deren Trennung auf dem Wege der Fraktionierung viel Material und Geduld erfordert.

Die Analysen des gemischten Äthers waren folgende:

1) 0,173 g Substanz ergaben 0,318 CO_2 und 0,12525 H_2O;

2) 0,2455 g Substanz ergaben 0,1775 H_2O und 0,4505 CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_8H_{16}O_5$	1.	2.
C 50,00	50,13	50,05
H 8,35	8,04	8,03
O 41,66	—	—
100,01		

Es war also gelungen, ein analysenreines Produkt des Halborthooxalsäuredimethyldiäthyläthers zu erhalten, welchem wohl die Strukturformel

$$\begin{matrix}COOCH_3\\ \vdots\\ C\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown OC_2H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}\end{matrix}$$

zukommen dürfte.

Der Halborthooxaminsäuremethyläther.

Analog der von A. W. Hofmann ausgeführten Reaktion, durch höheres Erhitzen von Orthokohlensäureester mit wässerigem Ammoniak Guanidin darzustellen [1]), versuchte Wichelhaus durch Behandlung von Orthoameisenester mit wässerigem Ammoniak zum Formamidin zu kommen; er erhielt aber ameisensaures Ammoniak. Auch bei Anwendung von absolut alkoholischem Ammoniak trat keine Amidinbildung ein [2]).

Halborthooxalester mit wässerigem Ammoniak behandelt liefert schon in der Kälte schnell Oxamid.

Erhitzt man dagegen den Halborthooxalester mit wasserfreiem ammoniakalischem Alkohol im geschlossenen Rohr im Wasserbad, so erhält man einen bei 118° schmelzenden Körper, dessen Analysen denselben als Halborthooxaminsäuremethylester bestimmen.

$$\begin{matrix} COOCH_3 \\ | \\ C(OCH_3)_3 \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ C(OCH_3)_3 \end{matrix} + CH_3OH.$$

Versuche, durch höheres Erhitzen eine weitere Umsetzung herbeizuführen, wurden in der Weise ausgeführt, dass sowohl der Halborthooxalester als auch der Halborthooxaminsäuremethylester mit alkoholischem Ammoniak im Schiessofen bis auf 200° erhitzt wurden. Hierbei zeigte sich jedoch dasselbe Resultat, welches auch Wichelhaus erhalten hatte: Die Orthogruppe war unverändert geblieben. Es scheint demnach, dass der zur Absorption des Ammoniaks verwandte Alkohol, welcher also weit im Überfluss vorhanden ist, die Amidinbildung hindert.

---

1) A 139, 111.
2) B. B. 2, 115.

Der Halborthooxaminsäuremethyläther bildet weisse, in Alkohol und Äther leicht lösliche Krystalle von Smp. 118°.

Analysen des durch Erhitzen im Wasserbad erhaltenen Produktes:

1) 0,21875 g Subst. ergaben 0,1535 H_2O
und 0,3225 CO_2

2) 0,18425 g Subst. ergaben 0,127 H_2O
und 0,27425 CO_2

3) 0,196 g Subst. ergaben 15,37 ccm N red.

Analyse des durch Erhitzen auf 200° erhaltenen Produkts:

4) 0,2223 g Subst. ergaben 0,1524 H_2O
und 0,3275 CO_2

5) 0,217 g Subst. ergaben 0,152 H_2O
und 0,3215 CO_2

6) 0,244 g Subst. ergaben 18,65 ccm N red.

Berechnet für:			Gefunden:			
$C_5H_{11}O_4N$	1.	2.	3.	4.	5.	6.
H 7,38	7,79	7,65	—	7,61	7,78	—
C 40,27	40,28	40,59	—	40,18	40,40	—
N 9,40	—	—	9,84	—	—	9,95
O 42,95						
100,00						

Einwirkung von Acetamid auf Halborthooxalester.

Während die Versuche mit Ammoniak auch unter mannichfacher Abänderung der Bedingungen erfolglos bleiben, gelingt die Verseifung der Ortho-Gruppe bei Anwendung von Acetamid.

Erhitzt man Halborthooxalester mit Acetamid im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 180°, so

vollzieht sich die Umsetzung unter Methylalkohol- und Essigester-Bildung. Das Reaktionsprodukt, eine braun gefärbte Flüssigkeit, wurde darauf zunächst auf dem Wasserbade erhitzt, wobei ein Gemisch von Methylalkohol und Essigsäuremethylester überging. Wird alsdann die Destillation unter vermindertem Druck fortgesetzt, so lassen sich die geringen Mengen unveränderten Halborthooxalesters und Acetamids (zw. 80 bis 112°) entfernen. Da bei einer Steigerung der Bad-Temp. bis 165° nichts mehr überging, wurde die Destillation unterbrochen und nach dem Erkalten der zu einer dunkelbraunen Masse erstarrte Kolbeninhalt mit heissem Alkohol aufgenommen. Versetzt man jetzt diese Lösung mit Äther bis zum Eintritt einer geringen Trübung und kühlt die Lösung z. B. durch Verdunsten eines Teils des Äthers im Vakuum ab, so tritt bald eine bedeutende Abscheidung von Krystallen ein. Durch Wiederholung der Operation können dieselben in weissen sehr hygroskopischen Nadeln erhalten werden.

Die Bildungsweise wie auch die Analyse lassen über die Konstitution des entstandenen Körpers im Zweifel, da sowohl die Entstehung eines Amidins wie auch die eines Orthoamids denkbar ist. Da indessen, wie später gezeigt werden wird, bei der Einwirkung von Anilin auf Halborthooxalester Amidin-Bildung eintritt, ist eine solche wohl auch hier mit Sicherheit anzunehmen. Demnach lässt sich die Bildung des Diacetamidinoxalsäureamids durch die Gleichung

$$\begin{matrix} COOCH_3 \\ | \\ C(OCH_3)_3 \end{matrix} + 3CH_3CONH_2 = \begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ C{=}NCOCH_3 \\ | \\ C{=}NHCOCH_3 \end{matrix} + CH_3COOCH_3 + 3CH_3OH$$

veranschaulichen.

1) 0,24 g Subst. ergaben bei der Analyse 0,12 H_2O und 0,36775 CO_2

2) 0,206 g Subst. ergaben 0,1041 H_2O
und 0,317 CO_2

3) 0,218 g Subst. ergaben 42,1 ccm N red.

Berechnet für: $C_8H_{14}N_4O_4$	Berechnet für: $C_6H_9N_3O_3$	Gefunden: 1.	2.	3.
C 41,74	42,11	41,78	41,97	—
H 6,09	5,26	5,55	5,61	—
N 24,34	24,56	—	—	24,23
O 27,83	28,07	—	—	—
100,00	100,00			

Einwirkung von Anilin auf Dichloroxalsäuredimethylester.

Der Dianilidooxalsäuredimethyläther.

Da sich voraussehen liess, dass die Einwirkung von Anilin auf Dichloroxalsäureester je nach den angewandten Mengen und den Reaktionsbedingungen zu verschiedenen Produkten führen würde, wurden zunächst entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix}COOCH_3\\ |\\ CCl_2OCH_3\end{matrix} + 4NH_2C_6H_5 = C\begin{matrix}COOCH_3\\ OCH_3\\ (NHC_6H_5)_2\end{matrix} + 2C_6H_5NH_2HCl$$

je 4 Mol. Anilin auf je 1 Mol. Dichloroxalsäureester angewandt.

Bei Ausführung des Versuches wurde zu einer ätherischen Lösung von Dichloroxalsäureester die berechnete Menge Anilin zugegeben und das durch ein Chlorcalciumrohr vor dem Zutritt von Feuchtigkeit geschützte Gefäss in kaltes Wasser eingestellt. Schon im Verlauf einer Stunde fand eine beträchtliche Abscheidung eines weissen krystallinischen Körpers statt,

dessen Mengen je nach der Verdünnung des Chlorids mit Äther nach 1—2 Tagen nicht mehr zunahm. Dieser Niederschlag zeigte starke Chlorreaktion und war in Wasser leicht löslich; sein Schmelzpunkt lag bei 195°.

Es war salzsaures Anilin. (Pinner Smp. 192°.) Zur Entfernung desselben wurde die nach zweitägigem Stehen zu einem Krystallbrei erstarrte Flüssigkeit mit Äther verdünnt und im Scheidetrichter mit Wasser ausgeschüttelt. Um der ätherischen Lösung etwaige unverbrauchte Mengen Anilin zu entziehen, war das Wasser mit etwas Salzsäure angesäuert worden. Die abgehobene und mit Chlorcalcium getrocknete Ätherschicht wurde darauf im Vacuum abgedunstet. Es hinterblieb hierbei ein strengflüssiges gelb gefärbtes Öl. Versuche, dasselbe im Vacuum (12 mm) zu destillieren, scheiterten, da bei einer Badtemperatur von etwa 170° unter Isonitril-Bildung Zersetzung eintrat; auch konnte das Öl nach Lösen in Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Petroläther, Methylal etc. nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Es lag nun nahe zu untersuchen, ob der entstandene Körper noch so stark basischer Natur sei, ein beständiges salzsaures Salz bilden zu können.

Die ätherische Lösung des als Reaktionsprodukt erhaltenen Öles wurde daher bei Null Grad mit Salzsäuregas gesättigt.

Schon während des Einleitens schieden sich kleine weisse Krystalle ab, welche annähernd den berechneten Mengen des salzsauren Salzes entsprachen. Dieser Niederschlag wurde schnell abgesaugt, mit Äther ausgewaschen und über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet. Fügt man dem zum Lösen der Base angewandten Äther soviel Alkohol zu, dass

das sofortige Ausfallen des salzsauren Salzes vermieden wird, so gelingt es, grössere, gut ausgebildete Krystalle zu erhalten.

Es ergaben

1) 0,2575 g Subst. 0,2061 AgCl
2) 0,3325 g Subst. 0,265 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{20}O_3N_2Cl_2$	1.	2.
Cl 19,78	19,80	19,72

Dieses salzsaure Salz ist ein weisser krystallisierter Körper, von welchem ein Schmelzpunkt nicht erhalten werden kann, da beim Erhitzen Zersetzung eintritt. Beim Stehen an der Luft spaltet er schnell Salzsäure ab unter Rückbildung der freien Base [1]). Mit Platinchloridlösung liefert es ein Platindoppelsalz.

Bei der Darstellung desselben wurde zu einer Lösung des salzsauren Salzes in koncentr. Salzsäure ein Überschuss von Platinchloridlösung zugegeben. Der Niederschlag, welcher sich nach Verlauf von acht Tagen gebildet hatte, wurde darauf aus Methylalkohol umkrystallisiert, mit Äther ausgewaschen und getrocknet.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

1) 0,206 g ergaben 0,0595 H_2O
und 0,21 CO_2
2) 0,2081 g ergaben 7,34 ccm N red.
3) 0,246 g „ 0,3085 AgCl
4) 0,259 g „ 0,072 Pt.

---

1) Bei der Chloranalyse wurde, um Verluste an HCl zu vermeiden, die Substanz aus dem Exsiccator gleich in Wasser abgewogen.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{16}H_{20}N_2O_3PtCl_6$	1.	2.	3.	4.
C 27,61	27,80	—	—	—
H 2,87	3,20	—	—	—
N 4,03	—	4,42	—	—
Cl 30,62	—	—	31,02	—
Pt 27,96	—	—	—	27,80
O 6,91				
100,00				

Dem Platindoppelsalz kommt mithin die Formel

$$\left(\begin{matrix}COOCH_3\\ |\\ COCH_3\\ \diagdown(NHC_6H_5HCl)_2\end{matrix}\right) PtCl_4$$

zu.

Die freie Base.

Das salzsaure Salz wurde in Eiswasser gelöst, alsdann allmählich 33% Sodalösung zugegeben und darauf mit Äther extrahiert. Verjagt man aus der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung durch mehrtägiges Stehen des Gefässes im Vacuum die letzten Spuren des Lösungsmittels, so tritt eine fast gänzliche Erstarrung der hinterbleibenden Base ein.

Leider gaben Analysen derselben nur annähernd die erwarteten Zahlen.

1) 0,1615 g ergaben 0,082 H_2O
und 0,4051 CO_2
2) 0,212 g ergaben 0,1026 H_2O
und 0,53 CO_2.

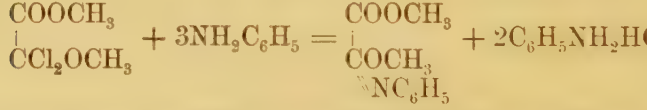
Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{18}N_2O_3$	1.	2.
C 67,13	68,41	68,18
H 6,29	5,64	5,38.

Aus diesen, wie besonders aus den für das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz gefundenen Analysen ergibt sich die Constitution der freien Base als Dianilidooxalsäureester.

Der Halbphenylimidooxalsäuredimethyläther.

Unter den im vorigen Versuche beschriebenen Temperaturbedingungen konnte der Halbphenylimidooxalsäuredimethyläther nicht erhalten werden, da selbst bei Anwendung eines Überschusses von Chlorid nur Dianilidooxalsäuredimethyläther neben unverändertem Chlorid beobachtet wurde.

Für die Bildung des Halbphenylimidooxalsäureäthers, d. h. für die im Sinne der Gleichung



verlaufende Reaktion ergaben sich folgende Versuchsbedingungen als am geeignetsten:

In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben wurde eine Lösung des Chlorids in Xylol auf dem Wasserbade erhitzt und alsdann, bei möglichst gutem Schutz gegen Feuchtigkeit, mittelst Tropftrichters nach und nach die berechnete Menge Anilin zugegeben. Schon die ersten Tropfen Anilin bewirkten eine Ausscheidung seines salzsauren Salzes; im weitern Verlauf der Reaktion geriet die Flüssigkeit zeitweise ins Sieden. Die nach dem Erkalten zu einem festen Brei erstarrte Masse wurde mit Äther verdünnt und im

Schütteltrichter mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt.

Nachdem die ätherische Lösung abgehoben, getrocknet und der Äther abdestilliert worden war, schieden sich bald aus dem Xylol Krusten eines festen gelben Körpers aus, der zur vollständigen Reinigung aus heissem Alkohol umkrystallisiert werden konnte. Durch Einengung der Xylollösung liessen sich noch weitere Mengen desselben gewinnen.

1) 0,2005 g Substanz ergaben 0,1033 H_2O
und 0,4603 CO_2
2) 0,215 g „ ergaben 0,112 H_2O
und 0,4915 CO_2
3) 0,2105 g „ ergaben 12,76 ccm N red.

Berechnet für: $C_{10}H_{11}O_3N$	Gefunden: 1.	2.	3.
C 62,18	62,61	62,35	—
H 5,7	5,72	5,79	—
N 7,25	—	—	7,61
O 24,87			
100,00			

Dem auf Grund dieser Analysen als Halbphenylimidooxalsäuredimethyläther bestimmten Körper kommt die Constitution zu:

$$\begin{matrix} COOCH_3 \\ COCH_3 \\ NC_6H_5. \end{matrix}$$

Er bildet weisse, in Alkohol und Äther lösliche Krystalle vom Smp. 111°.

Aus der zum Umkrystallisieren verwandten alkoholischen Lösung schieden sich zuletzt neben dem Phenylimidooxalsäureäther noch geringe Mengen gelb gefärbter würfelförmiger Krystalle vom Smp. 135° ab, welche sich später mit einem der aus Orthoäther und

Anilin erhaltenen Reaktionsprodukte identisch erwiesen (conf. pag. 32).

Zur Darstellung des Halbphenylimidooxalsäureäthers konnte man auch vom Dianilidooxalsäuredimethyläther ausgehen.

In längerer Berührung mit kalter verdünnter Salzsäure durchsetzt sich nämlich die Base mit weissen Krystallen, welche mechanisch von dem anhaftenden Öl befreit, aus Alkohol umkrystallisiert, den Smp. 111° zeigen und mit dem Halbphenylimidooxalsäureäther in allen Eigenschaften übereinstimmen.

Der Amidoanilidooxalsäuremethylester.

Nach Darstellung des Halbphenylimidooxalsäureesters aus Dianilidooxalsäureester lag der Versuch nahe, umgekehrt aus ersterem Körper letzteren durch Behandeln mit Anilin zu gewinnen.

Die Schwierigkeit, die freie Base von Anilin zu trennen, sowie das Fehlen charakteristischer Eigenschaften derselben veranlassten dazu, als Base nicht Anilin, sondern Ammoniak zu verwenden, um so statt zu dem Diamidooxalsäureester zu dem entsprechenden gemischten Derivat, dem Amidoanilidooxalsäureester zu gelangen.

Zu dem Zwecke wurde der Halbphenylimidooxalsäureester in wasserfreiem Äther gelöst und sorgfältig getrocknetes Ammoniak unter äusserer Kühlung eingeleitet. Schon nach wenigen Minuten trübte sich die vorher farblose Flüssigkeit durch Ausscheidung eines weissen Pulvers und war die Ausscheidung bald eine vollständige.

Dieser Niederschlag, vom Äther abfiltriert und

über Schwefelsäure getrocknet, war bei Anwendung reinen Ausgangsmaterials gleich analysierbarer Amidoanilidooxalsäureester, wie die scharf auf die Formel $C_{10}H_{14}N_2O_3$ stimmenden Analysen zeigten.

1) 0,214 g Subst. ergaben 0,12175 H_2O
und 0,4509 CO_2

2) 0,1835 g Subst. ergaben 0,1075 H_2O
und 0,386 CO_2

3) 0,255 g Subst. ergaben 26,3 ccm N red.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{10}H_{14}N_2O_3$	1.	2.	3.
C 57,14	57,46	57,36	—
H 6,66	6,32	6,59	—
N 13,33	—	—	12,94
O 22,86			
99,99			

Die Reaktion war also in der erwarteten Weise:

verlaufen.

Der im Äther unlösliche Amidoanilidooxalsäureester ist ein weisses Pulver, welches aus Aceton umkrystallisiert werden kann und beim Erhitzen über seinen Smp. 215° sublimiert. Durch Kalilauge zerfällt er unter Aufnahme zweier Mol. Wasser in seine Bestandteile: Ammoniak, Anilin, Oxalsäure und Alkohol.

Einwirkung von p. Toluidin auf Dichloroxalsäuremethyläther.

In den zunächst folgenden Versuchen, bei welchen zur Verallgemeinerung der zwischen Anilin und

Dichloroxalsäureester ausgeführten Reaktionen p. Toluidin als Base verwandt wurde, liessen sich ohne weitere Abänderungen der Versuchsbedingungen gleiche Ergebnisse erzielen.

Der Di-p-toluidooxalsäuredimethyläther.

$$\begin{array}{l} COOCH_3 \\ | \\ CCl_2OCH_3 \end{array} + 4CH_3C_6H_4NH_2 = \begin{array}{l} COOCH_3 \\ \quad\;\; \diagup OCH_3 \\ C \quad NHC_6H_4CH_3 \\ \quad\;\; \diagdown NHC_6H_4CH_3 \end{array} + 2CH_3C_6H_4NH_2HCl$$

60 g p. Toluidin wurden in 150 g Äther gelöst und 30 g Dichloroxalsäureester zugegeben. Nach 24-stündigem Stehen des vor Feuchtigkeit gut geschützten Gefässes hatte sich das salzsaure p. Toluidin vollständig abgesetzt; letzteres wurde alsdann mit Wasser ausgeschüttelt und der abgehobene und getrocknete Äther verdunstet. Es hinterblieben 40 g Rohprodukt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren desselben aus Äther konnte der vorher schmutzig gelbe Körper in Büscheln feiner weisser Fäden erhalten werden, die bei 105° schmolzen. Diese Operation war jedoch wegen der äusserst grossen Löslichkeit der Substanz in allen angewandten Lösungsmitteln mit grossen Verlusten verbunden und gelang es wohl auch aus demselben Grunde nicht, vollständig analysenreinen Di-p-toluidinoxalsäureester zu erhalten. Es wurde daher auch hier der gleiche Weg eingeschlagen, um zu einem analysierbaren Produkte zu kommen wie beim Dianilidooxalsäureester.

Die Base wurde in Äther, verdünnt mit $^1/_4$ seines Volum-Methylalkohol gelöst und unter Kühlung mit Eiskochsalzmischung Salzsäuregas eingeleitet. Nach

einigem Stehen der gesättigten Lösung in einem wohl verschlossenen Gefäss hatten sich schöne, teilweise sehr grosse Krystalle salzsauren Di-p-toluidooxalsäureesters ausgeschieden, welche sich gegen den Einfluss der Luft bedeutend beständiger als der entsprechende salzsaure Dianilidooxalsäureester zeigten.

1) 0,202 g Subst. ergaben 0,148 AgCl
2) 0,254 g „ „ 0,185 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{18}H_{24}O_3N_2Cl_2$	1.	2
Cl 18,35	18,08	18,02

Das Platindoppelsalz

$$\left(\begin{matrix}COOCH_3\\|\\C{=}(NHC_6H_4CH_3HCl)_2\end{matrix}\right)PtCl_4$$

wurde durch Lösen des salzsauren Salzes in rauchender Salzsäure unter Zugabe eines Überschusses von $PtCl_4$ dargestellt.

1) 0,21 g Subst. ergaben 0,062 H_2O
und 0,2289 CO_2
2) 0,256 g Subst. ergaben 8,46 ccm N red.
3) 0,1515 g Subst. ergaben 0,1825 g AgCl
und 0,0405 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{18}H_{24}N_2O_3PtCl_6$	1.	2.	3.	4.
C 29,86	29,73	—	—	—
H 3,31	3,28	—	—	—
N 3,87	—	4,15	—	—
Cl 29,44	—	—	29,8	—
Pt 26,88	—	—	—	26,73
O 6,64				
100,00				

Der Halb-p-toluidooxalsäuredimethylester.

$$\begin{matrix}COOCH_3\\|\\CCl_2OCH_3\end{matrix} + 3C_6H_4CH_3NH_2 = \begin{matrix}COOCH_3\\|\\C{<}^{OCH_3}_{=NC_6H_4CH_3}\end{matrix} + 2CH_3C_6H_4NH_2HCl.$$

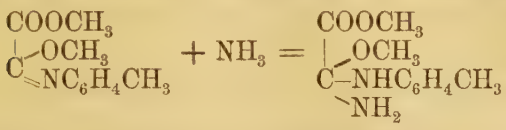
Seine Darstellung gelang in der Weise, dass eine Lösung des Chlorids in Xylol auf dem Wasserbade erhitzt und darauf langsam mittelst Tropftrichters eine kalt gesättigte Lösung von p. Toluidin in Xylol zugegeben wurde.

Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen, mit Wasser ausgeschüttelt und der Äther wieder abdestilliert. Aus der Xyllösung konnte alsdann der rohe Halb-p-toluidooxalsäuredimethylester gewonnen werden, welcher aus Alkohol umkrystallisiert, hellgelbe Krystalle vom Smp. 145° bildete.

1) 0,225 g Subst. ergaben 0,1275 H_2O
und 0,5275 CO_2
2) 0,2767 g Subst. ergaben 0,1533 H_2O
und 0,646 CO_2
3) 0,1915 g Subst. ergaben 10,65 ccm N red.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{11}H_{13}NO_3$		1.	2.	3.
C	63,77	63,94	63,67	—
H	6,28	6,35	6,15	—
N	6,76	—	—	6,98
N	23,18			
	99,99			

Der Amido-p-toluidooxalsäuredimethyläther.



Reiner Halb-p-toluidooxalsäureester wurde in Äther gelöst und Ammoniak in der Kälte eingeleitet, wobei schon bald der Amido p - toluidooxalsäureäther als weisses Pulver vollständig ausfiel. Sein Schmelzpunkt liegt bei 236°, und er zeigt, wie auch sein analoges Anilinderivat die Neigung, über seinen Smp. erhitzt, in weissen Blättchen zu sublimieren.

Die ausgeführten Analysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0,1285 g Subst. ergaben 0,085 H_2O
und 0,278 CO_2
2) 0,1245 g Subst. ergaben 0,0825 H_2O
und 0,2685 CO_2
3) 0,3025 g Subst. ergaben 30,49 ccm N red.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{11}H_{16}N_2O_3$	1.	2.	3.
C 58,93	59	58,82	—
H 7,14	7,35	7,36	—
N 12,5	—	—	12,65
O 21,43			
100,00			

Einwirkung von Anilin auf Halborthooxaläther.

Die, wie Seite 23 beschrieben, in der Wärme ausgeführte Reaktion zwischen Anilin und Dichloroxalsäureäther lieferte neben dem Halbphenylimido-

oxalsäureester als Hauptprodukt einen zweiten Körper vom Smp. 135°, welcher, weil nur in geringer Menge entstanden, nicht analysiert wurde. Da dieser Körper sich jedoch als anilinhaltiges Derivat der Oxalsäure erwies, lag die Vermutung sehr nahe, dass derselbe durch die Einwirkung eines Überschusses von Anilin auf Dichloroxalsäureester nach der Gleichung

$$\begin{matrix}COOCH_3\\|\\CCl_2OCH_3\end{matrix} + 5C_6H_5NH_2 = \begin{matrix}CONHC_6H_5\\|\\C{=}NC_6H_5\\|\\C{-}NHC_6H_5\end{matrix} + 2CH_3OH + 2C_6H_5NH_2HCl$$

entstanden sei.

Unter dieser Annahme stand zu erwarten, dass bei der Verseifung des Halborthooxalesters durch Anilin leichter grössere Mengen desselben Körpers dargestellt werden könnten. Es wurde daher darauf verzichtet, Dichloroxalsäureester in der Wärme mit Anilin im Überschuss zu behandeln.

Um die vollständige Verseifung des Halborthoäthers durch Anilin herbeizuführen, wurden die aus der Gleichung

$$\begin{matrix}COOCH_3\\|\\C(OCH_3)_3\end{matrix} + 3C_6H_5NH_2 = \begin{matrix}CONHC_6H_5\\|\\C{=}NC_6H_5\\|\\C{-}NHC_6H_5\end{matrix} + 4CH_3OH$$

berechneten Mengen Anilin mit Halborthooxalester im Rohr eingeschmolzen und im Schiessofen 3—4 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten war die im Rohr befindliche, tiefbraun gefärbte Flüssigkeit mit Krystallen durchsetzt; letztere wurden abfiltriert und in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten desselben fielen zuerst geringe Mengen schillernder weisser Blättchen aus, die den Schmelzpunkt 245° zeigten. Die Krystalle bestanden demnach aus Oxanilid, dessen Bildung unschwer zu verstehen ist, wenn man bedenkt, wie leicht sich die Rückbildung des Oxalesters aus dem Halborthooxalester unter dem Einfluss

des Wassers vollzieht. Aus der vom Oxanilid getrennten, noch warmen Lösung schieden sich alsdann später hellgelbe Krystalle ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 135° schmolzen. Sie waren in Farbe, Krystallform und Schmelzpunkt mit dem bei Darstellung des Halbphenylimidoäthers erhaltenen Nebenprodukte identisch.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0,2122 g Subst. ergaben 0,102 H_2O
und 0,595 CO_2
2) 0,19 g Subst. ergaben 0,095 H_2O
und 0,533 CO_2
3) 0,294 g Subst. ergaben 32,06 ccm N red.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{20}H_{17}N_3O$	1.	2.	3.
C 76,19	76,47	76,50	—
H 5,40	5,34	5,55	—
N 13,33	—	—	13,68
O 5,08			
100,00			

Wie oben beim Diacetamidinoxalsäureamid, so lässt sich auch hier weder aus der Bildungsweise, noch aus der Analyse die Konstitution dieses Anilids klar erkennen, da Substanzen der Formeln

I. $CONHC_6H_5$
$C(NHC_6H_5)_3$

II. $CONHC_6H_5$
$C{=}NC_6H_5$
$C{-}NHC_6H_5$

fast dieselbe prozentische Zusammensetzung haben.

Berechnet I. für:	II. für:
C 76,47	76,19
H 5,88	5,4
N 13,73	13,33
O 3,92	5,08
100,00	100,00

Entschieden wurde diese Frage durch Identificierung des bei 135° schmelzenden Produkts mit dem von Klinger[1]) beim Behandeln von Phenylamidodichloressigsäureäther mit Anilin erhaltenen Produkt vom Schmelzpunkt 134—135°. Durch längeres Kochen mit 90 % Alkohol zerlegte er dasselbe im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{l} CONHC_6H_5 \\ | \\ C{=}NC_6H_5 \\ | \\ NHC_6H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CONHC_6H_5 \\ | \\ CONHC_6H_5 \end{array} + C_6H_5NH_2$$

in Oxanilid und Anilin, wodurch der Körper als Diphenylamidinoxalsäureanilid von der Konstitution

$$\begin{array}{l} CONHC_6H_5 \\ | \\ C{=}NC_6H_5 \\ | \\ NHC_6H_5 \end{array}$$

bestimmt wurde.

Leider ist in der oben angeführten Annalenabhandlung der Schmelzpunkt des Klingerschen Produkts stets mit 234—235° statt 134—135° angegeben, was mir viel unnütze Arbeit und Vergeudung von Material verursachte und die Identifizierung beider Körper unmöglich machte, bis Herr Professor Anschütz mir freundlicherweise das in hiesiger Sammlung befindliche Originalpräparat zur Verfügung stellte, sodass der Fehler berichtigt und die Identität beider Körper festgestellt werden konnte.

Das Diphenylamidinoxalsäureanilid ist in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich; die kalten Lösungsmittel nehmen nur sehr wenig von ihm auf. In hellgelben Würfeln erhält man das Diphenylamidinoxalsäureanilid beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol; in heissem Benzol gelöst, fällt es beim Erkalten in gelbgrünen Flittern und Blättchen wieder aus. Er-

1) A. 184, 280—281. B. B. 8. 310.

hitzt man den Körper über 200°, so tritt unter Phenylisocyanid-bildung tiefgreifende Zersetzung ein.

Die von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrierte tiefbraun gefärbte Flüssigkeit wurde unter vermindertem Druck destilliert. Dabei ergab sich, dass trotz vierstündigen Erhitzens auf 150—160° die Verseifung des Halborthooxalesters keine vollständige war, da bei etwa 12 mm Druck zwischen 75—85° ein Teil unveränderten Anilins und Halborthooxalesters als Gemisch überging, während im Destillierkolben selbst noch eine geringe Menge von Diphenylamidinoxalsäureanilid hinterblieb. Es empfiehlt sich daher zur vollständigen Verseifung des Halborthooxalesters einen Überschuss, etwa 4 Mol. Anilin, anzuwenden.

Um festzustellen, welche der beiden Gruppen, die Ortho- oder die Carbäthoxylgruppe zuerst von der Base angegriffen würde, wurde je 1 Mol. Halborthooxalester mit 1 Mol. Anilin und je 1 Mol. Halborthooxalester mit 2 Mol. Anilin im Einschmelzrohr erhitzt. Leider konnte diese Frage selbst nach mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen durch das Experiment nicht beantwortet werden, da sich hierbei nur geringe Mengen Diphenylamidinoxalsäureanilid bildeten und der Rest unverändert blieb.

Herr Prof. C. Hintze hatte die Freundlichkeit, die krystallographische Bestimmung des Diphenylamidinoxalsäureanilids vornehmen zu lassen und teilt darüber folgendes mit:

Krystallsystem: asymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}3759 : 1 : 0{,}3772.$$

Winkel der Axen und der Axen-Ebenen im Oktanten vorn oben rechts:

$\alpha = 94^0\ 32'$	$A = 94^0\ 30'$
$\beta = 91^0\ 10'$	$B = 89^0$ —
$\gamma = 63^0\ 5'$	$C = 63^0\ 5'$

Beobachtete Formen:

$a = (100)\ \infty P \infty$; $b = (010)\ \infty \breve{P} \infty$; $c = (001)\ oP$

$o = (1\bar{1}1)\ 'P$; $m = (520)\ \infty \bar{P}_{,}'\ \frac{5}{2}$

	berechnet:	beobachtet:
a : b = (100) : (010)	—	*116° 55′
a : c = (100) : (001)	—	*91° —
b : c = (010) : (001)	—	*85° 30′
a : o = (100) : (1$\bar{1}$1)	—	*40° 16′
b : o = (0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$1)	—	*60° 2′
a : m = (100) : (520)	55° 42′	54° 59′
b : m = (010) : (520)	61° 13′	61° 56′
c : m = (001) : (520)	86° 49′	86° 29′
c : o = (001) : (1$\bar{1}$1)	53° 34′	53° 6′
o : m = (1$\bar{1}$1) : (520)	73° 18′	72° — appr.

Die wenigen, zur Untersuchung vorliegenden Krystalle waren von honiggelber Farbe, durchsichtig, von sehr mittelmässiger Oberflächenbildung. Die Flächen erschienen bis auf o = (1$\bar{1}$1), die nur untergeordnet auftrat und nur einmal beobachtet wurde, im Gleichgewicht. Spaltungsrisse durchsetzten den Krystall parallel zur vertikalen und ungefähr senkrecht zur b-Fläche. Austritt von optischen Axen wurde nach keiner der ausgebildeten Krystallflächen beobachtet.

Einwirkung von p. Toluidin auf Halborthooxalester.

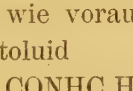
Die Darstellung des Di-p-toluilamidinoxalsäure-p-toluids durch Einwirkung von p. Toluidin auf Halb-

orthooxalester konnte ohne Abänderung der Versuchsbedingungen in derselben Weise ausgeführt werden, wie die des Diphenylamidinoxalsäureanilids. Auf Grund der bei der Darstellung desselben gemachten Erfahrungen wurde daher Halborthooxalester mit einem Überschuss sorgfältig getrockneten p. Toluidins im Schiessrohr 4—5 Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten konnte alsdann die ausgeschiedene Krystallmasse von der Mutterlauge abfiltriert und durch wiederholte Krystallisation aus absolutem Methylalkohol von den geringen Beimengungen von Oxatoluid getrennt und gereinigt werden.

1) 0,186 g Subst. ergaben 0,114 H_2O
und 0,53 CO_2
2) 0,245 g Subst. ergaben 0,1495 H_2O
und 0,6915 CO_2
3) 0,315 g Subst. ergaben 30 ccm N red.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{23}H_{23}N_3O$	1.	2.	3.
C 77,31	77,71	77,00	—
H 6,44	6,81	6,78	—
N 11,77	—	—	11,95
O 4,48			
100,00			

Es war also, wie vorausgesehen, das Di-p-toluilamidinoxalsäure-p-toluid



entstanden.

In seiner äusseren Form, Farbe und Löslichkeit ist es dem Diphenylamidinoxalsäureanilid sehr ähnlich; sein Schmelzpunkt liegt bei 182°.

Die krystallographische Bestimmung des Di-

p-toluilamidinoxalsäure-p-toluids, welche ebenfalls Herr Prof. Hintze-Breslau für mich vornehmen liess, ergab:

Krystallsystem: asymmetrisch.

a : b : c = 0,9840 : 1 : 0,5723.

Winkel der Axen und Axen-Ebenen im Oktanten vorn oben rechts:

$\alpha = 98^0\,48'$	$A = 97^0\,22'$
$\beta = 99^0\,26'$	$B = 98^0\,54'$
$\gamma = 86^0\,40'$	$C = 86^0\,39'$

Beobachtete Formen:

a = (100) ∞ $\bar{P}$ ∞; b = (010) ∞ $\breve{P}$ ∞; c = (001) oP

m = (1$\bar{1}$0) ∞ $'P$ ∞; q = ($\bar{1}$01) $,\bar{P},\infty$

	berechnet:	beobachtet:
a : b = (100) : (010)	—	*93° 21′
a : c = (100) : (001)	—	*81° 6′
b : c = (010) : (001)	—	*82° 38′
a : q = ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01)	—	*66° 49′
a : m = (100) : (1$\bar{1}$0)	—	*43° 32′
b : m = (010) : ($\bar{1}$10)	[43° 7′]	43° 36′
b : q = (010) : ($\bar{1}$01)	80° 35′	80° 19′
c : m = (001) : ($\bar{1}$01)	90° 27′	90° 5′
m : q = (1$\bar{1}$0) : ($\bar{1}$01)	69° 11′	69° 6′

Die gelben, durchsichtigen Krystalle sind nach den Flächen a = (100), b = (010) und c = 001 entwickelt. Die Fläche q = ($\bar{1}$01) tritt untergeordnet auf, m = (101) wurde nur einmal beobachtet.

Spaltbarkeit ist nach a = (100) vorhanden. Durch diese Fläche gesehen, tritt eine optische Axe unten rechts aus.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dichloroxalsäureester.

Der Halbphenylhydrazonoxalsäuredimethyläther.

Da erwartet werden konnte, dass bei Anwendung von Phenylhydrazin als Base unter gleichen Bedingungen dieselben Ergebnisse erzielt würden, wie beim Anilin und p. Toluidin, wurden zu der ätherischen Lösung von 15 g Chlorid 30 g Phenylhydrazin zugegeben, d. h. Mengen, der folgenden Gleichung entsprechend:

$$\begin{matrix} COOCH_3 \\ | \\ CCl_2OCH_3 \end{matrix} + 4NH_2\text{-}NHC_6H_5 =$$

$$\begin{matrix} COOCH_3 \\ | \\ C\text{-}OCH_3 \\ \| \\ N\text{-}NHC_6H_5 \end{matrix} + 2NH_2\text{-}NHC_6H_5HCl.$$

Nachdem das entstandene salzsaure Phenylhydrazin abfiltriert und mit Äther nachgewaschen worden war, schieden sich, nach Abdunsten des letzteren aus dem zurückbleibenden Öl Krusten eines festen Körpers aus, der durch Abpressen auf Filtrierpapier möglichst von dem anhaftenden Öl befreit wurde. Aus der Mutterlauge konnten darauf durch wiederholtes Aufkochen derselben mit Ligroin weitere Mengen von Rohprodukt erhalten werden. Nach darauf erfolgtem mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wurde der nunmehr reine Körper analysiert.

1) 0,18825 g Subst. ergaben 0,1065 H_2O
und 0,395 CO_2
2) 0,202 g Subst. ergaben 0,1095 H_2O
und 0,4245 CO_2
3) 0,1775 g Subst. ergaben 19 ccm N red.

Berechnet für:	Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{16}H_{20}N_4O_3$	$C_{10}H_{12}N_2O_3$	1.	2.	3.
C 60,76	C 57,69	57,22	57,31	—
H 6,33	H 5,77	6,28	6,02	—
N 17,72	N 13,46	—	—	13,43
O 15,19	O 23,08			
100,00	100,00			

Wie sich aus diesen Zahlen ergiebt, war also nicht nach der oben angegebenen Gleichung der Diphenylhydrazidooxalsäureäther, sondern der Halbphenylhydazonoxalsäureäther entstanden, dessen Konstitution

ist.

Der Halbphenylhydrazonoxalsäureäther, aus Alkohol krystallisiert, bildet hellgelbe, wohl ausgebildete Krystalle vom Smp. 126°. Schon sehr geringe Mengen desselben geben mit konzentrierter Schwefelsäure Blaufärbung, welche auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet.

Ammoniak blieb auf die ätherische Lösung von Halbphenylhydrazonoxalsäureester ohne Einwirkung.

Lässt man Phenylhydrazin auf das Chlorid in der Wärme reagieren, so tritt hierbei gänzliche Verharzung ein.

Einwirkung von Piperidin auf Dichloroxalsäureester.

Der Dipiperidooxalsäuredimethyläther.

Der Versuch, bei welchem als Vertreter einer einwertigen Base das Piperidin zur Verwendung gelangte, verlief, wie erwartet, im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} COOCH_3 \\ | \\ CCl_2OCH_3 \end{array} + 4C_5H_{10}NH = \begin{array}{l} COOCH_3 \\ | \quad OCH_3 \\ C \quad NC_5H_{10} \\ \quad\quad NC_5H_{10} \end{array} + 2C_5H_{10}NHHCl.$$

Auch hier wurde die Reaktion in der Kälte und in ätherischer Lösung vorgenommen. Bis zur vollständigen Ausscheidung des salzsauren Piperidins waren 2—3 Tage nötig. Bei Anwendung von 15 g Chlorid und 30 g Piperidin hatten sich nach dieser Zeit 20 g salzsaures Piperidin ausgeschieden. Dieses wurde abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und letzterer alsdann abdestilliert. Es hinterblieben 24 g eines schwachgelb gefärbten Öls, welches bei der Destillation unter vermindertem Druck eine bei 166° konstant übergehende Fraktion lieferte. (Bad-Temper. 200° u. 20 mm Druck.) Die Analysen dieser Fraktion ergaben auf Dipiperidooxalsäuredimethyläther stimmende Zahlen.

1) 0,129 g Subst. ergaben 0,114 H_2O
und 0,293 CO_2
2) 0,222 g Subst. ergaben 0,199 H_2O
und 0,508 CO_2
3) 0,2 g Subst. ergaben 17 ccm N red.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{14}H_{16}N_2O_3$	1.	2.	3.
C 62,22	62,00	62,4	—
H 9,63	9,82	9,95	—
N 10,38	—	—	10,66
O 17,77			
100,00			

Der Dipiperidooxalsäuredimethyläther, welcher nicht mehr den unangenehmen Geruch des Piperidins besitzt, bildet, frisch destilliert, eine wasserhelle Flüs-

sigkeit, welche sich jedoch allmählich etwas gelb färbt. Sein Siedepunkt liegt unter 20 mm Druck bei etwa 166°.

Einwirkung von Piperidin auf Halborthooxalester.

Die mit Ammoniak, Acetamid, Anilin u. s. w. ausgeführten Verseifungen des Halborthooxalesters bestätigen die Ansicht, dass sowohl das Ammoniak selbst, als auch die primären Aminbasen nicht imstande sind, Orthoamide zu bilden; es scheint vielmehr, dass derartige Körper, ähnlich wie die Orthosäuren selbst, entweder nicht existenzfähig oder wenigstens sehr unbeständig sind. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass z. B. bei Orthoamiden einer primären Ammoniakbase ein Amidrest einem zweiten ein Atom Wasserstoff entzieht, wobei unter Rückbildung eines Moleküls der primären Base Amidinbildung eintritt. Es war daher erst bei Anwendung sekundärer Ammoniakbasen die Bildung beständiger Orthoamide zu erwarten. Über Versuche, dieselben durch Verseifung von Orthoameisenester, Orthoessigester oder Orthokohlensäureester mittelst Piperidin darzustellen, ist bis jetzt nichts bekannt geworden. Die ersten und bis jetzt einzigen derartigen Orthoamide, das Orthoameisenpiperid

$$HC(NC_5H_{10})H_2O$$

und das Tripiperid der Essigsäure

$$CH_3C(CC_5H_{10})_3$$

wurden vielmehr von Kekulé und Busc[1]) durch Erhitzen von Chloroform bezw. Methylchloroform mit Piperidin dargestellt. Leider ist es mir bis jetzt nicht

1) B. B. 20, 3247.

gelungen, die bei der Einwirkung von Piperidin auf Orthoäther eintretende Reaktion vollständig aufzuklären, da nicht das Orthopiperid selbst erhalten werden konnte; es scheint vielmehr, dass bei der langen Einwirkungsdauer und der hohen Temperatur, welche zur Verseifung nötig ist, eine weitere Umsetzung des Piperidinrestes mit dem entstandenen Alkohol vor sich geht, da die Analysenzahlen nicht auf die Formel

I. $RC(NC_5H_{10})_3$, sondern auf

II. $RC(NC_5H_{10}CH_3OH)_3$

hindeuten.

Die Annahme eines sehr beständigen Alkoholats scheint ausgeschlossen und zwar deshalb, weil auch an der Bildung eines salzsauren Salzes die ganze Gruppe der Formel II teilnimmt.

Zwecks Verseifung des Halborthooxalesters mittelst Piperidin wurden zunächst berechnete Mengen beider Körper vier Stunden im Schiessofen auf 150 bis 160° erhitzt. Eine merkliche gegenseitige Einwirkung war jedoch, wie die Destillation der Flüssigkeit ergab, noch nicht wahrzunehmen; es wurde daher das Erhitzen im geschlossenen Rohr weitere 14 Stunden bei einer Temperatur von 175—180° fortgesetzt. Die jetzt vorgenommene Destillation unter 20 mm Druck lieferte eine bei 114—115° übergehende Flüssigkeit, welche, durch nochmalige Destillation gereinigt, bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

1) 0,151 g Subst. ergaben 0,152 H_2O
und 0,3515 CO_2

2) 0,1827 g Subst. ergaben 0,183 H_2O
und 0,4251 CO_2

3) 0,1765 g Subst. ergaben 17,11 ccm N red.

Berechnet für:	Berechnet für:	Gefunden.		
$CONC_5H_{10}$	$CONC_5H_{10}$	1.	2.	3.
$C(NC_5H_{10})_3$	$C(NC_5H_{10}CH_3OH)_3$			
C 70,21	C 63,56	63,46	63,45	—
H 10,64	H 11,02	11,18	11,13	—
N 14,89	N 11,86	—	—	12,17
O 4,26	O 13,56			
100,00	100,00			

Dieses Reaktionsprodukt bläut rotes Lakmuspapier und ist als Base imstande, ein salzsaures Salz zu bilden. Dasselbe wurde dargestellt, indem die Base in Äther gelöst und alsdann trockene Salzsäure eingeleitet wurde, wobei sich alsbald das Salz in weissen Flocken abschied. Die Analysen der über Schwefelsäure und Natronkalk getrockneten Substanz ergaben:

1) 0,383 g Subst. ergaben 0,354 AgCl
2) 0,497 g „ „ 0,462 AgCl
3) 0,2865 g „ „ 0,2235 H_2O
und 0,509 CO_2

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{25}H_{56}N_4O_4Cl_4$	1.	2.	3.
C 48,54	—	—	48,45
H 9,06	—	—	8,66
Cl 22,98	22,87	22,99	—

Durch Überschütten des salzsauren Salzes mit Sodalösung und Ausschütteln der wässerigen Lösung mittelst Äthers konnte die freie Base unverändert wiedergewonnen werden. Die letztere bildet eine in reinem Zustand wasserhelle Flüssigkeit, welche sich allmählich jedoch gelb färbt; sie ist von angenehmem Geruch, in Alkohol, Äther und Wasser leicht löslich. Ihr Siedepunkt liegt unter etwa 15 mm Druck bei

108—109° (Bad-Temper. 125—130°), unter gewöhnlichem Druck bei etwa 216—217°. Mit weitern eingehenden und verallgemeinernden Versuchen zur Aufklärung der Einwirkung von Piperidin auf Orthoäther überhaupt bin ich zur Zeit noch beschäftigt und denke durch dieselben zu einem gründlicheren Einblick in den inneren Verlauf der Reaktion zu gelangen.

Endergebnis.

Ein Rückblick auf die vorstehende Arbeit, deren Aussichten in allgemeiner Form schon im Eingange zusammengefasst wurden, sowie die an den Schluss gestellte tabellarische Übersicht lehren, dass die beschriebenen Methoden die Darstellung einiger Verbindungen von teils schon bekanntem, teils völlig neuem Typus ermöglichen.

A. Die Einwirkung von Basen auf den Dichloroxalsäuremethylester gestaltet sich demnach so, dass

1 a) Ammoniak, primäre und sekundäre Basen sich in der Kälte mit dem Chlorid unter Austausch je eines Chloratoms gegen einen Basenrest umsetzen unter Bildung der bis jetzt in der Reihe der stickstoffhaltigen Carbonsäureabkömmlingen fehlenden Diamidoäther und zwar, wie sich aus der Darstellungsweise ergiebt, der einfachen Diamidoverbindungen.

b) Phenylhydrazin bewirkt schon in der Kälte die Bildung einer Hydrazonverbindung.

2) Berechnete Mengen primärer Basen liefern in der Wärme mit dem Chlorid Imidoäther, welche durch Ammoniak in gemischte Diamidoverbindungen übergeführt werden können.

3) Ein Überschuss einer primären Base bewirkt in der Wärme Amidinbildung.

B. Die Einwirkung von Basen auf Halborthooxalsäuremethyläther ermöglicht

1) bei Anwendung von Ammoniak nur die Darstellung von Halborthooxaminsäuremethylester.

2) Primäre Basen liefern Amidine.

3) Die Einwirkung von Piperidin auf Halborthooxalester, wie auf Orthoäther überhaupt, bedarf noch weiterer Aufklärung.

Ausgangskörper	Agens	I. Produkt	II. Produkt	III. Produkt	IV. Produkt
$CH_3OOC\_CCl_2OCH_3$	NH_3	$COOCH_3$ $\vert$ ⁄OCH_3 $C\leqslant(NH_2)_2$	$COOCH_3$ $+ CH_3OH$ $\vert$ $C\leqslant NH$ $+ CH_3OH$	$\rightarrow COOCH_3$ $\vert$ $\rightarrow C(OCH_3)_3$	
	$C_6N_5NH_2$	$COOCH_3$ $\vert$ ⁄OCH_3 $C\leqslant(NHC_6H_5)_2$	$COOCH_3$ $+ NH_3$ $\vert$ ⁄OCH_3 $C\leqslant NC_6H_5$	$CONHC_6H_5$ $\vert$ ⁄NC_6H_5 $C\leqslant NHC_6H_5$	$\rightarrow COOCH_3$ $\vert$ ⁄OCH_3 $C-NH_2$ $\leqslant NHC_6H_5$
	$CH_3C_6H_4NH_2$	$COOCH_3$ $\vert$ ⁄OCH_3 $C\leqslant(NHC_6H_4CH_3)_2$	$COOCH_3$ $+ NH_3$ $\vert$ ⁄OCH_3 $C\leqslant NC_6H_4CH_3$	$\rightarrow COOCH_3$ $\vert$ ⁄OCH_3 $C-NH_2$ $\leqslant NHC_6H_4CH_3$	
	$C_6H_5NH\_NH_2$		$COOCH_3$ $\vert$ ⁄OCH_3 $C\leqslant N\_NHC_6H_5$		
	$C_5H_{10}NH$	$COOCH_3$ $\vert$ ⁄OCH_3 $C\leqslant(NC_5H_{10})_2$			
$CH_3OOC\_C(OCH_3)_3$	NH_3	$CONH_2$ $\vert$ $C(OCH_3)_3$			
	CH_3CONH_2	$CONH_2$ $\vert$ ⁄$NCOCH_3$ $C\leqslant NHCOCH_3$			
	$C_6H_5NH_2$	$CONHC_6H_5$ $\vert$ ⁄NC_6H_5 $C\leqslant NHC_6H_5$			
	$C_6H_4CH_3NH_2$	$CONHC_6H_4CH_3$ $\vert$ ⁄$NC_6H_4CH_3$ $C\leqslant NHC_6H_4CH_3$			
	$C_5H_{10}NH$	$CONC_5H_{10}$ $\vert$ $C\equiv(NC_5H_{10})_3 + (CH_3OH)_3$			

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Karl Julius Stiepel, Sohn des Real-Gymnasial-Oberlehrers R. Stiepel und seiner Gattin, geb. Dahlhaus zu Lennep am 25. März 1872. Nach dem Besuch der Elementarschule bezog ich Ostern 1881 das Lenneper Realprogymnasium, darauf im Herbst 1889 das Elberfelder Realgymnasium, welche Anstalt ich Ostern 1891 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Zwecks Studiums der Chemie besuchte ich die Universität Berlin und von Ostern 1893 ab die Rheinische Friedrich Wilhelms-Universität.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Anschütz, du Bois-Reymond, Bredt, Freund, Friedheim, Gabriel, Kekulé, Landolt, Meyer, Paulsen, Rammelsberg, Rimbach, Sell, Tiemann, Traube, Wagner, Wichelhaus.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu grossem Dank verpflichtet; ganz besonders aber sei es mir gestattet, dem Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. A. Kekulé, sowie Herrn Professor Dr. R. Anschütz, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, für das mir in so reichem Masse bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I. Der Anschauung Raschigs über den Verlauf des Bleikammerprozesses ist vor der älteren Theorie der Vorzug zu geben.

II. Orthoamide, welche sich von Ammoniak oder primären Basen ableiten, sind wegen der grossen Neigung zur Amidinbildung nicht existenzfähig.

III. Das bisherige Thatsachenmaterial bestätigt die van't Hoff-Lebel'sche Regel, dass die optische Aktivität durch Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms bedingt ist.

IV. Die Claus'sche Ansicht über die Konstitution der sogenannten Chinolinammoniumbasen ist gegenüber der von Roser ausgeführten Auffassung nicht mehr haltbar.

V. Die Erklärung des Durchgangs eines Lichtstrahles durch eine planparallele Platte wird in den meisten Lehrbüchern ungenau gegeben.